

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-143752

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

(51)Int.Cl.

C23C 22/07

C23C 22/36

(21)Application number : 07-301309

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.1995

(72)Inventor : IKEDA SATORU
KAMIMURA MASAYUKI

(54) COMPOSITION AND TREATING BATH FOR TREATING ALUMINUM BASED METAL SURFACE AND TREATMENT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a protective coating forming a film high in uniformity with a thin film, and good in appearance, corrosion resistance and adhesiveness.

SOLUTION: In an aluminum based metal surface treating method, a treating bath is prepared by using a composition for aluminum surface treating containing at least one kind among phosphoric acid, condensed phosphoric acid and their salts, at least one kind of zirconate and titanate and at least one kind among fluoride, phosphorus acid, hypophosphorus acid or their salts, and the treating bath is brought into contact with the surface of the aluminum based metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3437023

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3437023号

(P3437023)

(45) 発行日 平成15年 8 月 18 日 (2003. 8. 18)

(24) 登録日 平成15年 6 月 6 日 (2003. 6. 6)

(51) Int.Cl.¹

C 2 3 C 22/36

識別記号

F I

C 2 3 C 22/36

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-301309

(22) 出願日 平成 7 年 11 月 20 日 (1995. 11. 20)

(65) 公開番号 特開平9-143752

(43) 公開日 平成 9 年 6 月 3 日 (1997. 6. 3)

審査請求日 平成14年 2 月 14 日 (2002. 2. 14)

(73) 特許権者 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 池田 哲

東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 15 号 日

本ペイント株式会社 東京事業所内

(72) 発明者 神村 雅之

東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 15 号 日

本ペイント株式会社 東京事業所内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外 1 名)

審査官 廣野 知子

(56) 参考文献 特開 平 7 - 145486 (J P, A)

特開 平 7 - 48677 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム系金属表面処理浴及び処理方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リン酸又は縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも 1 種をリン酸換算で 10～500 ppm と、ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも 1 種を金属換算で 10～100 ppm と、有効フッ化物をフッ素換算で 1～50 ppm と、亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩の少なくとも 1 種を亜リン酸換算または次亜リン酸換算で 10～5000 ppm と、を含有することを特徴とするアルミニウム系金属表面処理浴。

【請求項 2】 リン酸又は縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも 1 種をリン酸換算で 10～500 ppm と、ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも 1 種を金属換算で 10～100 ppm と、

2

有効フッ化物をフッ素換算で 1～50 ppm と、亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩の少なくとも 1 種を亜リン酸換算または次亜リン酸換算で 10～5000 ppm と、を含有するアルミニウム系金属表面処理浴をアルミニウム製品に接触させることを特徴とするアルミニウム系金属表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】 本発明はアルミニウム系金属表面処理浴及び処理方法、特に、薄膜で均一性の高い皮膜を形成し、外観、防食性、塗膜密着性の良好な保護被覆を提供するアルミニウム系金属表面処理浴及び処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アルミニウム及びそれらの合金の表面処理方法は、クロメート処理又はアルマイト処理等が行われていた。しかしながら、クロメート処理は、環境汚染並びに人体に対する毒性、排水処理スラッジの廃棄が困難等の欠点があり、一方、アルマイト処理は多大な設備を要し電力の消費は多く経済的でない等の欠点があった。

【0003】そこで、上記の欠点を解消するために、種々のノンクロメート処理方法が提案されている。例えば、特公昭56-33468号公報の「金属表面用コーティング溶液」には、ジルコニウム又はチタンあるいはこれらの混合物と、ホスフェート（すなわち、リン酸塩）及びフッ化物を含有し、かつ約1.5～約4.0の範囲内のpHを有する酸性の水性コーティング溶液が提案されている。

【0004】また、特公昭57-39314号公報の「アルミニウムの表面処理方法」には、チタン塩又はジルコニウム塩の1種又は2種以上の濃度を金属換算で0.01～10g/l、過酸化水素濃度を0.005～5g/lとし、これにリン酸又は縮合リン酸の1種又は2種以上を含有するリン酸換算で0.05～20g/lの濃度とし、これらの重量比率を1～10:0.1～10:1.5～30の範囲で含有する酸性水溶液で処理するアルミニウム及びその合金の表面処理法が提案されている。

【0005】この上述の特公昭56-33468号公報の「金属表面用コーティング溶液」や特公昭57-39314号公報の「アルミニウムの表面処理方法」は、例えばアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる飲料用アルミニウム容器の表面に、保護皮膜を被覆する時に用いることができる。

【0006】通常、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる飲料用アルミニウム容器は、ドロワーイング・アンド・アイエニングという成形操作（以下、DI加工という）によって製造される。この成形操作時には金属表面に潤滑油が適用され、また得られた容器には、特にその内壁にアルミニウム粉末（スマット）が付着しているため、一般に化成処理等の前に、上記潤滑油またはスマットを金属表面から除去し、清浄化してから、化成処理そして塗装によって容器の金属表面を保護する。

【0007】近年では、コスト低減のため、缶蓋の外径が206（6.0cm）から204（約5.7cm）、更には202（約5.4cm）と縮径されつつある。それに対応するためには、容器の上部の径も縮径しなければならず、塗装後の缶の上部絞り加工（ネッキング加工）がきびしくなりつつある。この縮径缶ではより高い塗膜密着性が要求される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の上記特公昭57-39314号公報の「アルミニウムの表面処理方法」

に用いる表面処理浴には、金属表面に形成された酸化皮膜を金属表面から除去する薬剤が添加されていないために、酸化皮膜の上に化成皮膜を形成することとなる。かかる場合、化成皮膜は不均一となるため、沸水性やレトルト性等の耐食性を満足させようとするれば、化成皮膜の膜厚を厚くする必要がある。しかしながら、化成皮膜の膜厚を厚くすると、ネッキング加工時の塗膜と金属表面との密着性、すなわち塗膜密着性が不十分となる。一方、塗膜密着性を満足させようとする、化成皮膜の膜厚を薄くしなければならず、化成皮膜が不均一であるため、上記耐食性が不十分となる。

【0009】一方、上記特公昭56-33468号公報の「金属表面用コーティング溶液」に含まれるフッ化物は、金属表面に形成された酸化皮膜をエッチングし、表面より酸化皮膜を離脱させることができるが、離脱した酸化皮膜に含有された酸素を取り込む薬剤がないために、再度金属表面が酸化されてしまう。このため、上記同様、酸化皮膜の上に化成皮膜を形成することとなり、化成皮膜は不均一となる。化成皮膜の均一性が不十分な状態で、耐食性を満足させようとするれば、化成皮膜の膜厚が厚くなり、塗膜密着性が不十分となる。一方、塗膜密着性を満足させようとする、化成皮膜の膜厚を薄くする必要があり、化成皮膜が不均一な状態なため、上記耐食性が不十分となる。

【0010】すなわち、従来の表面処理方法等では、縮径缶に対しては、耐食性と塗膜密着性を両立させることは困難であった。

【0011】本発明は上記従来の課題に鑑みたものであり、その目的は、薄膜で均一性の高い皮膜を形成し、外觀、防食性、塗膜密着性の良好な保護皮膜を形成するアルミニウム系金属表面処理浴及び処理方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成するために、本発明のアルミニウム系金属表面処理浴は、リン酸又は縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種をリン酸換算で10～500ppmと、ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも1種を金属換算で10～100ppmと、有効フッ化物をフッ素換算で1～50ppmと、亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種を亜リン酸換算または次亜リン酸換算で10～500ppmと、を含有する。

【0013】本発明のアルミニウム系金属表面処理浴を作成し、これによって金属表面に化成皮膜を被覆する（すなわち、表面処理を行う）場合、本発明の表面処理浴に含まれるフッ化物が、金属表面に形成された酸化皮膜をエッチングし、表面より酸化皮膜を離脱させる。また、本発明の表面処理浴に含まれる亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩は、反応促進剤として作用する。すなわち、これらは還元剤として働き、金属表面の酸化を極

力防止することができると考えられる。更に、処理浴中のジルコニウム塩及び／又はチタン塩と、フッ化物と、リン酸及び／又は縮合リン酸と、亜リン酸及び／又は次亜リン酸とによって、複塩が形成され、これによって金属表面に強固な皮膜を形成する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に示すアルミニウム系金属表面処理用組成物を適量の水によって使用範囲内の濃度に希釈することによって本発明のアルミニウム系金属表面処理浴を作成する。本発明のアルミニウム系金属表面処理用組成物は、リン酸、縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種と、ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも1種と、フッ化物と、を含有する組成物において、更に、亜リン酸 (H_2PO_3)、次亜リン酸 (HPH_2O_2) 又はそれらの塩の少なくとも1種を含有する。

【0015】ここで、リン酸、リン酸塩としては、例えば、 H_3PO_4 、 $(NH_4)_2H_2PO_4$ 、 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 、等のリン酸アルカリ金属塩、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等のリン酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。また、縮合リン酸としては、例えばピロリン酸、トリポリリン酸、メタリン酸、ウルトラリン酸等が挙げられ、縮合リン酸の塩としては、例えばナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

【0016】ジルコニウム塩としては、例えばジルコニウムフッ化水素酸 (H_2ZrF_6) 及びフルオロジルコニウム酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩 (Li_2ZrF_6 、 Na_2ZrF_6 、 K_2ZrF_6 、 $(NH_4)_2ZrF_6$)、硫酸ジルコニウム ($Zr(SO_4)_3$)、硫酸ジルコニル ($ZrO(SO_4)_2$)、硝酸ジルコニウム ($Zr(NO_3)_4$)、硝酸ジルコニル ($ZrO(NO_3)_2$)、酢酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム (ZrF_4) 等を挙げることができる。

【0017】チタン塩としては、例えばチタンフッ化水素酸及びフルオロチタン酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩 (Li_2TiF_6 、 Na_2TiF_6 、 K_2TiF_6 、 $(NH_4)_2TiF_6$)、硫酸チタン ($Ti(SO_4)_2$)、硫酸チタニル ($TiO(SO_4)$)、硝酸チタン ($Ti(NO_3)_4$)、硝酸チタニル ($TiO(NO_3)_2$)、フッ化チタン (TiF_4 、 $\cdot TiF_3$) 等を挙げることができる。

【0018】フッ化物としては、例えば、フッ化水素酸 (HF)、フッ化アンモニウム (NH_4F)、フッ化水素アンモニウム (NH_4HF_2)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化水素ナトリウム ($NaHF_2$) 等が挙げられる。

【0019】亜リン酸塩、次亜リン酸塩の塩としては、例えばナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、カル

シウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

【0020】なお、アルミニウム系金属表面処理浴は、上記アルミニウム系金属表面処理用組成物を適量の水によって使用範囲内の濃度に希釈することによって得られる。以下、アルミニウム系金属表面処理浴（以下「処理浴」という）を基に説明する。

【0021】リン酸又は縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種が、本実施形態の処理浴中に、リン酸換算で少なくとも10ppm、好ましくは10～500ppm、より好ましくは10～100ppm含まれている。リン酸又は縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種が、処理浴中にリン酸換算で10ppm未満の場合には、耐沸水黒変を生じ、一方リン酸等が多い場合には、耐沸水黒変を生じると共に塗膜密着性も悪くなってしまうため、リン酸換算で500ppm以内が好ましい。

【0022】ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも1種は、本実施形態の処理浴中に、金属換算で少なくとも10ppm、好ましくは10～500ppm、より好ましくは10～100ppm含まれている。ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも1種が、処理浴中に金属換算で10ppm未満の場合には、ほとんど化成皮膜が形成されない。一方処理浴中にジルコニウム塩等を多く添加しても効果が上がらないため、金属換算で500ppm以内が好ましい。

【0023】有効フッ化物は、本実施形態の処理浴中に、フッ素換算で少なくとも1ppm、好ましくは3～50ppm含まれる。有効フッ化物が、本実施形態の処理浴中に、フッ素換算で1ppm未満の場合には、アルミニウム系金属の表面のエッチングがほとんど起こらないため、アルミニウム系金属（アルミニウム、アルミニウム合金等を含む）の表面と皮膜の密着性が低下する。一方、フッ化物の含有量が多いと、被膜の生成速度よりもエッチングの速度の方が早いために被膜の形成が困難となるだけでなく、耐沸水黒変性、塗膜密着性が低下するので、フッ素換算で50ppm以内が好ましい。

【0024】ここで、有効フッ化物とは、処理浴中でフッ素イオンを遊離するフッ化物をいい、この処理浴中の遊離のフッ素イオン (F^-) を、以下「有効フッ素イオン」という。この有効フッ素イオンの濃度は、フッ素イオン電極を有するメーターで処理浴などを測定することによって求められる。有効フッ素イオンは、アルミニウム表面の酸化膜をエッチングする他に、処理浴中のジルコニウム及び／又はチタン・ホスフェートの沈殿生成を抑制するか又は防ぐ働きがある。更に、アルミニウム表面処理中に処理浴に溶け出したアルミニウムを錯体として処理浴中に溶解させ、表面処理のプロセスにおける悪影響を抑制又は予防する働きもある。

【0025】亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種は、本実施形態の処理浴中に、亜リン酸換

算または次亜リン酸換算で、少なくとも10ppm、好ましくは10～5000ppm、より好ましくは50～500ppm含まれる。亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種が、本実施形態の処理浴中に、亜リン酸換算又は次亜リン酸換算で10ppm未満の場合には、化成被膜の均一性が不十分となり、一方処理浴中の亜リン酸等の濃度が高いと、塗膜密着性が低下するので、亜リン酸換算又は次亜リン酸換算で5000ppm以内が好ましい。

【0026】本発明のアルミニウム系金属表面処理用組成物、処理浴に供される対象素材は、アルミニウム及び／又はアルミニウム合金である。このアルミニウム及び／又はアルミニウム合金としては、例えばアルミニウム、アルミニウム-銅、アルミニウム-亜鉛、アルミニウム-マンガン、アルミニウム-マグネシウム、アルミニウム-マグネシウム-ケイ素、アルミニウム-亜鉛-マグネシウム等が挙げられる。更に、対象素材の形状は、板状、棒状、線、管でもよく、飲料缶などに適用することができる。

【0027】本実施形態の処理浴は、酸性側で使用される。処理浴のpHは、1.5～4.0、好ましくは2.0～3.5である。処理浴のpHが1.5未満の場合には、エッチング過剰となり、被膜の生成が困難となるだけでなく、耐沸水黒変性、塗膜密着性が低下する。一方処理浴のpHが4.0を越えると、処理浴が白濁し、スラッジが発生する。また、被膜もほとんど生成しないため、耐沸水黒変性が低下する。

【0028】本実施形態のアルミニウム系金属表面処理方法（以下「処理方法」）の処理温度は、室温～60℃、好ましくは30～50℃である。処理温度が室温（例えば25℃）未満の場合には、被膜生成速度が遅いため、高濃度仕様となり経済的に不利である。処理温度が60℃を越える場合には、処理浴が白濁し、スラッジが発生しやすくなる。また、温度維持に多大なエネルギーを必要とするため、経済的に不利である。

【0029】本実施形態の処理方法の処理時間は、処理組成物、処理温度と処理方法によって異なるが、一般的には5～60秒であり、本実施形態の処理方法としては、上記処理浴中にアルミニウム製品等を浸漬してもよいし、また上記処理浴をアルミニウム製品等に噴霧又は塗布等の公知の方法で処理してもよい。

【0030】更に、請求項に記載以外の本発明の好ましい他の実施態様を以下に示す。

【0031】1. アルミニウム系金属表面処理浴は、リン酸又は縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種をリン酸換算で10～500ppmと、ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも1種を金属換算で10～500ppmと、有効フッ化物をフッ素換算で1～50ppmと、亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種を亜リン酸換算または次亜リン酸換算で10～50

00ppmと、を含有する。

【0032】2. アルミニウム系金属表面処理浴は、リン酸又は縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種をリン酸換算で10～100ppmと、ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも1種を金属換算で10～100ppmと、有効フッ化物をフッ素換算で3～20ppmと、亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種を亜リン酸換算または次亜リン酸換算で50～500ppmと、を含有する。

【0033】3. リン酸、縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種と、ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも1種と、フッ化物と、亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種と、を含有するアルミニウム表面処理用組成物を用いて処理浴を作成し、当該処理浴中にアルミニウム製品を浸漬することを特徴とするアルミニウム系金属表面処理方法。

【0034】4. リン酸又は縮合リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種をリン酸換算で少なくとも10ppmと、ジルコニウム塩又はチタン塩の少なくとも1種を金属換算で少なくとも10ppmと、有効フッ化物を少なくともフッ素換算で1ppmと、亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩の少なくとも1種を亜リン酸換算又は次亜リン酸換算で少なくとも10ppmと、を含有するアルミニウム系金属表面処理浴中にアルミニウム製品を浸漬することを特徴とするアルミニウム系金属表面処理方法。

【0035】5. アルミニウム系金属表面処理浴のpHは、1.5～4.0である。

【0036】6. アルミニウム系金属表面処理方法の処理温度は、室温～60℃である。

【0037】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0038】実施例1～18及び比較例1～6

（1）被処理物：3004合金のアルミニウム板をDI加工して得られた、潤滑油とスマットの付着したフタなし容器を用いた。

【0039】（2）洗浄剤：日本ペイント（株）社製酸性洗浄剤「サーフクリーナーNHC250」を使用した。

【0040】（3）処理条件：上記容器を上記洗浄剤で、75℃で60秒間スプレー処理し、潤滑油とスマットを除去した後、水道水で15秒間スプレー水洗後、表1、表2に示す処理浴の処理液をスプレーした。次いで水道水で15秒間、脱イオン水で5秒間スプレー水洗し、その後200℃で2分間乾燥した。

【0041】（4）洗浄性評価：以下の項目について試験した。その結果を表3に示す。

【0042】（a）耐沸水黒変性：処理されたDI加工容器（以下「処理缶」という）から切り出したボトム部

を100℃の沸騰した水道水に30分間浸漬し、黒変の程度を観察した。黒変の程度に応じて以下の5段階評価した。

【0043】

- ◎ : 全く黒変なし
○ : 僅かに黒変
△ : 軽い黒変
× : かなり黒変
×× : 完全に黒変

(b) 耐レトルト性: 圧力釜内で水道水を加圧して125℃にした蒸気部に処理缶を30分間設置し、白化の程度を観察した。白化の程度に応じて以下の5段階評価した。

【0044】

- ◎ : 全く白化なし
○ : 僅かに白化
△ : 軽い白化
× : かなり白化

* ×× : 完全に白化

(c) 塗膜密着性: 処理缶の外表面に、水性ホワイト塗料を塗布し、更にその上にクリアー塗料(エポキシ変性アクリル系クリアー塗料)を塗布して、焼き付け乾燥して試験片とした。塗膜密着性の評価は、折り曲げ(ウェッジベンディング法)により行った。この塗膜密着性の評価方法は、図1に示すように、先端の0mmφから3°の傾斜で折り曲げ、この先端から80mmにおいて4mmφになる(図2参照)ように折り曲げた後、図3に示すように、折曲げ部にテープ貼ってから、テープを剥離させ(図3の白抜き矢印方向に剥離させ)、テープを剥離させた際に先端からの塗膜の剥離長さ(mm)によって評価する方法である。なお、塗膜の剥離長さが短いほど塗膜密着性が良好であることを示す。

【0045】以下に、評価結果を示す。

【0046】

【表1】

*

		ジルコニウム塩 又はチタン塩		リン酸 又は 縮合リン酸		亜リン酸 又は次亜リン酸		有 効 フッ 化 物		pH	処理温度 (℃)	処理時間 (秒)
		種 類	濃 度 (Zr, Ti ppm)	種 類	濃 度 (PO ₄ ppm)	種 類	濃 度 (ppm)	種 類	濃 度 (ppm)			
実 施 例	1	H ₂ ZrF ₆	40	H ₃ PO ₄	40	亜リン酸	150	HF	10	2.8	45	20
	2	同上	10	同上	40	同上	150	同上	10	2.8	50	30
	3	同上	100	同上	40	同上	150	同上	10	2.8	35	15
	4	同上	40	同上	10	同上	150	同上	10	2.8	45	20
	5	同上	40	同上	100	同上	150	同上	10	2.8	45	20
	6	同上	40	同上	40	同上	50	同上	10	2.8	45	20
	7	同上	40	同上	40	同上	500	同上	10	2.8	45	20
	8	同上	40	同上	40	同上	150	同上	3	2.8	45	20
実 施 例	9	同上	40	同上	40	同上	150	同上	20	2.8	45	20
	10	同上	10	同上	10	同上	50	同上	3	2.8	50	30
	11	同上	100	同上	100	同上	500	同上	20	2.8	35	15
	12	同上	40	同上	40	同上	150	同上	10	2.3	45	20
	13	同上	40	同上	40	同上	150	同上	10	3.3	45	20
	14	同上	40	同上	40	次亜リン酸	150	同上	10	2.8	45	20
	15	同上	40	Na ₅ P ₂ O ₇	40	亜リン酸	150	同上	10	2.8	45	20
	16	同上	40	Na ₇ P ₃ O ₁₀	40	同上	150	同上	10	2.8	45	20
実 施 例	17	H ₂ TiF ₆	40	H ₃ PO ₄	40	同上	150	同上	10	2.8	45	20
	18	H ₂ ZrF ₆ H ₂ TiF ₆	20 20	同上	40	同上	150	同上	10	2.8	45	20

【表2】

		ジルコニウム塩 又はチタン塩		リン酸 又は 錯塩リン酸		亜リン酸 又は次亜リン酸		有 効 フッ化物		pH	処理温度 (℃)	処理時間 (秒)
		種 類	濃 度 (Zr, Ti ppm)	種 類	濃 度 (PO ₄ ppm)	種 類	濃 度 (ppm)	種 類	濃 度 (ppm)			
比 較 例	1	H ₂ ZrF ₆	40	H ₃ PO ₄	40	-	-	HF	10	2.8	45	20
	2	同上	100	同上	40	-	-	同上	10	2.8	45	20
	3	同上	40	同上	100	-	-	同上	10	2.8	45	20
	4	-	-	同上	40	亜リン酸	150	同上	10	2.8	45	20
	5	H ₂ ZrF ₆	40	-	-	同上	150	同上	10	2.8	45	20
	6	同上	40	H ₃ PO ₄	40	同上	150	-	-	2.8	45	20

【表3】

20

		耐沸水腐変性	耐レトルト性	塗膜密着性 (mm)
実施例	1	◎	◎	2.5
	2	◎	○	2.1
	3	◎	◎	2.7
	4	◎	○	2.2
	5	◎	◎	2.8
	6	◎	○	2.2
	7	◎	◎	2.9
	8	◎	◎	2.4
	9	◎	◎	2.5
	10	◎	○	2.3
	11	◎	◎	3.0
	12	◎	◎	2.6
	13	◎	○	2.4
	14	◎	◎	2.6
	15	◎	◎	2.5
	16	◎	◎	2.6
	17	◎	◎	2.4
	18	◎	◎	2.3
比較例	1	◎	△	3.7
	2	◎	◎	5.0
	3	◎	◎	4.8
	4	××	××	2.2
	5	××	××	2.7
	6	××	××	2.3

これらの結果から、本発明のアルミニウム系金属表面処理用組成物、処理浴及び処理方法によれば、薄膜で均一

性の高い皮膜を形成し、外観、防食性、塗膜密着性も従来のものに比べ向上していることが判明した。

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るアルミニウム系金属表面処理用組成物、処理浴及び処理方法によれば、薄膜で均一性が高い皮膜を形成できるので、加工密着性が従来より、格段に優れ、かつ耐沸水黒変性や耐レ*

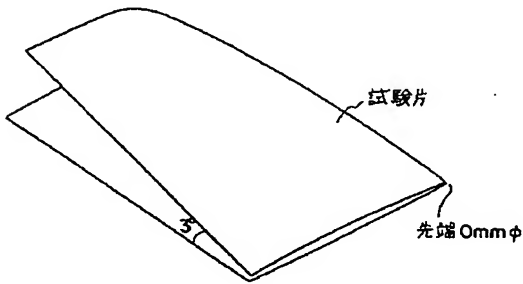
*トルト性にも優れる保護被覆を提供することができる。
【図面の簡単な説明】

【図1】 塗膜密着性の評価に用いる試験片の折り曲げ状態を示す斜視図である。

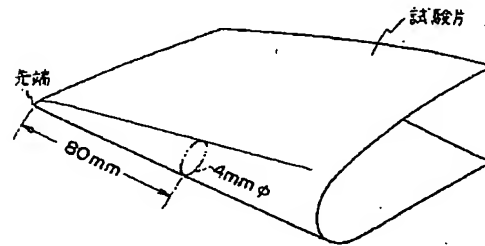
【図2】 図1に示す折り曲げられた試験片を背面から見た斜視図である。

【図3】 塗膜密着性の試験方法を説明する図である。

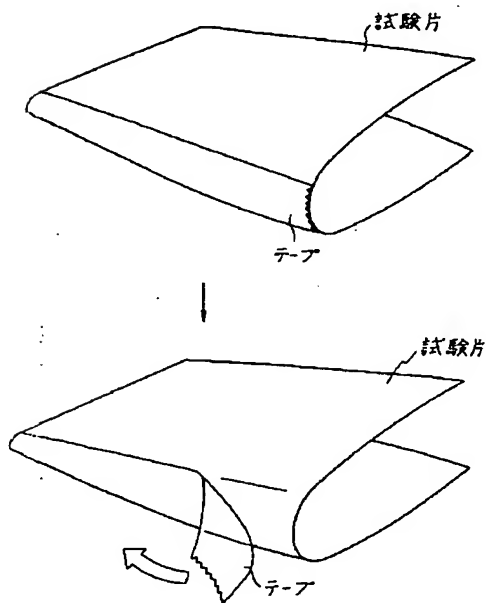
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C23C 22/00 - 22/86